ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 FÉVRIER 1921.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES LEMOINE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** adresse ampliation du décret, en date du 4 février 1921, approuvant l'élection que l'Académie a faite de M. **Auguste Béhal** pour occuper, dans la Section de Chimie, la place vacante par le décès de M. *Armand Gautier*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Auguste Béhal** prend place parmi ses confrères.

OPTIQUE. — *Sur les systèmes de prismes à arêtes parallèles.* Note de M. G. **Gouy**.

1. Dans une Note récente [1], nous avons étudié, au moyen d'une construction géométrique, la vision d'un objet un peu éloigné à travers un système quelconque de faces réfringentes ou réfléchissantes planes, les milieux optiques étant en général anisotropes, et le système placé dans l'air. Nous allons ici nous restreindre au cas, souvent réalisé, où toutes ces surfaces sont parallèles à une même direction, que nous prendrons *verticale*. Nous nous bornerons à énoncer les résultats, dont la démonstration est immédiate.

Le faisceau privilégié incident provient d'un point P à l'infini. Sa section

---

[1] *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 196.

droite étant arbitraire, nous admettrons, comme précédemment, que c'est un carré de côté a, dont deux côtés sont horizontaux. Le faisceau privilégié émergent fait avec la verticale le même angle que le faisceau incident. Sa section droite est un parallélogramme; deux de ses côtés, qui *correspondent* aux côtés du carré contenus dans des plans verticaux [1], sont eux-mêmes dans des plans verticaux, et leur longueur est a; les deux autres, de longueur b, correspondant aux côtés horizontaux du carré, peuvent être plus ou moins inclinés; l'angle aigu du parallélogramme est ω.

2. Appelons *largeur* du faisceau la distance des plans verticaux qui le limitent. A l'entrée, la largeur $l_1 = a$; à la sortie, la largeur $l_2 = b \sin\omega$. Si l'objet PP' à l'infini est horizontal et de grandeur apparente γ, il résulte de notre construction que l'image est aussi horizontale et que sa grandeur apparente est $\gamma \frac{a}{b \sin\omega} = \gamma \frac{l_1}{l_2}$.

Le pouvoir grossissant du système pour un objet horizontal est donc le rapport des largeurs du faisceau à l'entrée et à la sortie; c'est la généralisation de la loi connue pour un prisme ordinaire.

Pour un objet PP' contenu dans un plan vertical, l'image a une direction perpendiculaire aux côtés b du parallélogramme, et sa grandeur apparente est $\frac{\gamma}{\sin\omega}$. Il est facile, d'après cela, de construire l'image d'un objet très éloigné quelconque, qui est en général déformée, agrandie ou diminuée.

Pour l'astigmatisme, il n'y a rien à noter de particulier sur la construction déjà donnée, qui consiste à tracer l'ellipse tangente aux côtés du parallélogramme en leurs milieux; ses deux axes, de longueurs h et k, donnent les directions des deux focales virtuelles, et, le point lumineux étant à la distance L, ces focales sont aux distances $L\frac{h^2}{a^2}$ et $L\frac{k^2}{a^2}$.

3. *Minimum de déviation.* — Appelons δ la déviation produite par le système, et Δ la projection de δ sur un plan horizontal.

Considérons, dans le faisceau, un observateur vertical qui voit venir à lui les rayons. Si les réflexions sont nulles ou en nombre pair, les rayons qui ont passé par un des côtés non horizontaux du carré se trouvent, à la sortie, du même côté de l'observateur. Si donc l'objet PP' est horizontal, le point P' est pour lui du même côté du point P dans l'image et dans l'objet.

[1] C'est-à-dire qui sont rencontrés par les mêmes rayons.

Admettons, ce qui est ordinaire, que les prismes sont disposés de telle sorte que chaque réfraction produise une déviation projetée de même sens. Alors Δ est défini sans ambiguïté, et les angles seront comptés positivement dans ce même sens. Supposons que le point P′ se déplace horizontalement en tournant d'un angle $d\beta$ autour d'un axe vertical passant par le système. L'image de P′ tournera autour de cet axe dans le même sens, de l'angle $d\beta\frac{l_1}{l_2}$. La déviation Δ prend l'accroissement $d\Delta$:

$$d\Delta = \left(\frac{l_1}{l_2} - 1\right) d\beta.$$

Si nous partons de l'incidence rasante pour arriver à l'émergence rasante, $\frac{l_1}{l_2}$ varie de 0 à ∞, augmentant avec β, comme on le voit en considérant isolément chaque réfraction, il y a donc une position pour laquelle $\frac{d\Delta}{d\beta} = 0$, et, en partant de ce point, Δ augmente dans les deux sens (et de même δ), car $l_1 - l_2$ est du signe de $d\beta$.

Si nous laissons fixe le faisceau incident et faisons tourner le système autour d'un axe vertical, il en résulte qu'*on observe un minimum de déviation quand les largeurs du faisceau à l'entrée et à la sortie sont égales*. Comme pour le grossissement, on a ici la même loi que pour un prisme ordinaire, mais l'égalité de largeur ne correspond plus, en général, à l'égalité des angles d'incidence et d'émergence, même pour un seul prisme anisotrope.

On remarquera aussi qu'en général, le minimum de déviation ne fait pas disparaître l'astigmatisme ni la déformation de l'image.

Si toutes les réfractions ne sont pas de même sens, la condition $l_1 = l_2$ peut correspondre à un maximum au lieu d'un minimum.

Si le système comporte un nombre impair de réflexions, les rayons qui ont passé par un des côtés non horizontaux du carré changent de côté pour l'observateur; par suite, l'image de PP′ est de sens opposé à l'objet. Il en résulte que l'on a $d\Delta = \left(\frac{l_1}{l_2} + 1\right)d\beta$. Si l'on fait tourner le système, la condition $l_1 = l_2$ correspond au point où le faisceau émergent tourne avec une vitesse angulaire double de celle du système.

4. Admettons maintenant que les rayons incidents sont horizontaux. Si les milieux sont isotropes, ou si la surface d'onde de chacun d'eux a un plan de symétrie horizontal, le parallélogramme devient un rectangle, dont le côté vertical est a. Il en résulte qu'un objet vertical est vu tel et sans grossissement, tandis que, comme précédemment, un objet horizontal est

vu tel et avec le grossissement $\frac{l_1}{l_2}$. Les deux droites focales sont, l'une horizontale, à la même distance L que le point lumineux, l'autre verticale, à la distance $L\frac{l_2^2}{l_1^2}$.

Si les largeurs l_1 et l_2 sont égales, il y a à la fois minimum de déviation et absence d'astigmatisme ainsi que de déformation pour les images. Ces avantages sont les mêmes que si chaque prisme était au minimum de déviation [1].

En particulier, pour un spectroscope à deux prismes pareils, on peut fixer l'un et rendre l'autre solidaire de la lunette d'observation, de manière que les axes du collimateur et de la lunette fassent toujours le même angle avec la première et la dernière face. Les avantages du minimum sont réalisés sans complication mécanique, et, en outre, rien ne se perd du faisceau, si l'on donne à cet angle fixe la valeur qui correspond au minimum de déviation de chaque prisme pour le violet [2].

Si le système comporte un nombre impair de réflexions, comme dans certains spectroscopes, il n'y a pas de minimum de déviation pour l'ensemble, mais l'absence d'astigmatisme et de déformation est encore réalisée pour $l_1 = l_2$.

5. *Réseaux*. — Tout ce que nous avons dit s'applique aussi bien aux ondes parageniques des réseaux qu'aux ondes proprement dites. En particulier, pour un réseau plan à traits verticaux, il y a, dans le sens horizontal seulement, un grossissement de l'image égal à $\frac{l_1}{l_2}$, en appelant l_1 la largeur du faisceau incident et l_2 celle du faisceau diffracté; fait connu et important pour les applications des réseaux à l'étude des protubérances solaires. L'astigmatisme et la déformation disparaissent quand on a $l_1 = l_2$; en même temps, s'il s'agit d'un réseau transparent, il y a un minimum de déviation.

---

(1) Sauf pourtant si l'objet est très rapproché, ce qui n'a pas lieu dans le spectroscope.

(2) C'est le dispositif de mon spectrophotomètre (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. 18, 1879). La méthode encore employée par les constructeurs, qui consiste à faire pivoter chacun des deux prismes pour le mettre au minimum de déviation, est vicieuse en ce que le faisceau est fortement diaphragmé aux extrémités du spectre, là où il serait le plus nécessaire de ne pas perdre de lumière.

S. A. S. le **Prince de Monaco** fait hommage à l'Académie des fascicules LV et LVI des *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert Ier, prince souverain de Monaco*, publiés sous sa direction : *Madréporaires provenant des campagnes des yachts* Princesse-Alice *et* Hirondelle II (1893-1913), par Ch. Gravier; *Contribution à l'anatomie du* Simenchelys parasiticus *Gill*, par Maurice Jaquet.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

E. Kayser, *Microbiologie appliquée à la fertilisation du sol* et *Microbiologie appliquée à la transformation des produits agricoles* (4e édition). (Présentés par M. Lindet.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Résolution de l'équation algébrique générale par des fonctions hypergéométriques de plusieurs variables*. Note [1] de M. Richard Birkeland, présentée par M. E. Goursat.

Le résultat établi dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 1370) peut être complété comme il suit. On a, d'après la formule (7) de cette Note, $F(y)$ et $f(y)$ ayant la même signification,

$$F'(y) = -\frac{1}{n-1} y^{-\frac{n}{n-1}},$$

$$f(y)^r = y^{\frac{rn}{n-1}} \sum{}' \frac{r!}{\alpha_1!\alpha_2!\ldots\alpha_{n-1}!} h_2^{\alpha_2}\ldots h_{n-1}^{\alpha_{n-1}} y^{-\frac{2\alpha_2+\ldots+(n-1)\alpha_{n-1}}{n-1}},$$

la somme $\sum{}'$ étant étendue à toutes les valeurs entières, non négatives, satisfaisant à l'égalité $\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_{n-1} = r$. Donc

$$f(y)^r F'(y) = -\frac{1}{n-1} \sum{}' \frac{r!}{\alpha_1!\,\alpha_2!\ldots\alpha_{n-1}!} h_2^{\alpha_2}\ldots h_{n-1}^{\alpha_{n-1}} y^{r-1+\rho},$$

---

[1] Séance du 24 janvier 1921.

le nombre ρ étant

$$\rho = -\frac{p}{n-1}, \qquad p = 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + \ldots + (n-1)\alpha_{n-1} - r + 1,$$

il vient

$$\frac{1}{r!}\frac{d^{r-1}}{dy^{r-1}}[f(y)^r F'(y)] = -\frac{1}{n-1}\sum{}' \frac{(\rho+1)(\rho+2)\ldots(\rho+r-1)}{\alpha_1!\,\alpha_2!\ldots\alpha_{n-1}!} y^\rho h_2^{\alpha_2}\ldots h_{n-1}^{\alpha_{n-1}}.$$

Quand y devient égal à l'unité, $F(y) = y^{-\frac{1}{n-1}}$ devient une des racines de l'équation $\nu^{n-1} = 1$. Soit ν une racine primitive de cette dernière équation, et supposons que $F(y)$ devient ν^i quand y devient 1, i étant un des nombres 1, 2, 3, ..., $n-1$. Si nous posons dans les formules (5) et (6) de ma Note précédente $y = 1$, $\alpha = -l$, et si nous introduisons les valeurs de $F(\theta)$ et $f(\theta)$, la formule de Lagrange (6) donne une racine v_i de l'équation algébrique (4) par la formule

$$v_i = \nu^i + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^{r+1}}{n-1} l^r \sum{}' \nu^{i\rho} \frac{(\rho+1)(\rho+2)\ldots(\rho+r-1)}{\alpha_1!\,\alpha_2!\ldots\alpha_{n-1}!} h_2^{\alpha_2}\ldots h_{n-1}^{\alpha_{n-1}},$$

car $y^\rho = y^{-\frac{p}{n-1}}$ devient pour $y = 1$ égal à ν^{ip}. En donnant à i successivement les valeurs 1, 2, ..., $n-1$, nous obtenons les $n-1$ des racines de l'équation (4). Nous avons

$$v_i = \nu^i + \sum \nu^{ip} \frac{(-1)^{r+1}}{n-1} \frac{(\rho+1)(\rho+2)\ldots(\rho+r-1)}{\alpha_1!\,\alpha_2!\ldots\alpha_{n-1}!} l^{\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_{n-1}} h_2^{\alpha_2}\ldots h_{n-1}^{\alpha_{n-1}},$$

la somme $\sum$ étant étendue à toutes les valeurs entières, non négatives de α_1, α_2, ..., α_{n-1}; le système de valeurs $\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_{n-1} = 0$ est excepté. Si nous introduisons $l = l_1$, $lh_2 = l_2$, $lh_3 = l_3$, ..., $lh_{n-1} = l_{n-1}$, l'équation algébrique (4) devient l'équation considérée (1) dans ma Note précédente et

$$v_i = \nu^i + \sum \nu^{ip} \frac{(-1)^{r+1}}{n-1} \frac{(\rho+1)(\rho+2)\ldots(\rho+r-1)}{\alpha_1!\,\alpha_2!\ldots\alpha_{n-1}!} l_1^{\alpha_1} l_2^{\alpha_2}\ldots l_{n-1}^{\alpha_{n-1}}.$$

Introduisons maintenant, comme dans ma Note précédente,

$$\alpha_\lambda = \varkappa_\lambda + k_\lambda(n-1) \qquad (\lambda = 1, 2, \ldots, n-1),$$

$\varkappa_\lambda$ étant positif et moindre que $n-1$, nous pouvons écrire la somme précédente

$$v_i = \nu^i + \sum_{\varkappa} \nu^{is} l_1^{\varkappa_1} l_2^{\varkappa_2}\ldots l_{n-1}^{\varkappa_{n-1}} \sum_k \frac{(-1)^{r+1}}{n-1} \frac{(\rho+1)(\rho+2)\ldots(\rho+r-1)}{\alpha_1!\,\alpha_2!\ldots\alpha_{n-1}!} \zeta_1^{k_1}\zeta_2^{k_2}\ldots\zeta_{n-1}^{k_{n-1}},$$

en introduisant $\zeta_1 = l_1^{n-1}$, $\zeta_2 = l_2^{n-1}$, ..., $\zeta_{n-1} = l_{n-1}^{n-1}$. La première somme $\sum_{\varkappa}$ est étendue à toutes les valeurs

$$\varkappa_1 = 0, 1, 2, \ldots, n-2, \quad \varkappa_2 = 0, 1, 2, \ldots, n-2, \quad \ldots, \quad \varkappa_{n-1} = 0, 1, 2, \ldots, n-2,$$

La seconde somme $\sum_k$ est étendue à toutes les valeurs entières et positives et les valeurs nulles de $k_1, k_2, \ldots, k_{n-1}$. Le système de valeurs

$$\varkappa_1 = \varkappa_2 = \ldots = \varkappa_{n-1} = k_1 = k_2 = \ldots = k_{n-1} = 0$$

est excepté. Le nombre $s = \varkappa_2 + 2\varkappa_3 + \ldots + (n-2)\varkappa_{n-1} - \varkappa_1 + 1$ est congru à p (module $n-1$). Mais la série

$$\psi_{\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots, \varkappa_{n-1}} = \sum_k \frac{(-1)^{r+1}}{n-1} \frac{(\rho+1)(\rho+2)\ldots(\rho+r-1)}{\alpha_1! \, \alpha_2! \ldots \alpha_{n-1}!} \zeta_1^{k_1} \zeta_2^{k_2} \ldots \zeta_{n-1}^{k_{n-1}}$$

est l'élément d'une fonction hypergéométrique de $n-1$ variables ζ_1, $\zeta_2, \ldots, \zeta_{n-1}$, ce que nous avons démontré dans ma Note précédente. Le théorème est donc démontré. Nous pouvons donc exprimer chaque fonction algébrique par une somme de fonctions hypergéométriques d'un certain nombre de variables, et nous avons trouvé ces fonctions hypergéométriques.

Dans l'équation algébrique (1) de ma Note précédente, nous avons supposé le coefficient de la première puissance de v égal à l'unité. Nous pouvons aussi, par une transformation convenable, supposer que le coefficient de v^p soit égal à l'unité. Nous avons alors, au lieu de (1), à considérer l'équation

$$v^p = v^n - (l_0 + l_1 v + l_2 v^2 + \ldots + l_{p-1} v^{p-1} + l_{p+1} v^{p+1} + \ldots + l_{n-1} v^{n-1}),$$

et nous pouvons trouver $n-p$ des racines exprimées par une somme de fonctions hypergéométriques. Nous pouvons facilement trouver les conditions de convergence des séries hypergéométriques obtenues.

ÉLASTICITÉ. — *Sur le cas de Poincaré dons la théorie de l'élasticité.* Note de M. E. Jouguet, présentée par M. L. Lecornu.

I. Poincaré a montré comment on pouvait étudier les petites déformations d'un solide élastique à partir d'un état initial où les tensions ne ne sont pas nulles. Nous nous proposons d'examiner quelques propriétés thermodynamiques des solides élastiques dans de telles déformations. Elles

contiendront naturellement comme cas particulier les propriétés des petites déformations des liquides et des gaz.

Les formules relatives aux coefficients thermodynamiques des solides élastiques ont été données par Voigt. Mais cet auteur ne considère que des états initiaux voisins d'un état naturel à tensions nulles. D'une manière analogue, Duhem, dans ce qu'il a dit du cas de Poincaré, a toujours supposé implicitement que les tensions dans l'état initial étaient petites [1]. C'est de ces restrictions que nous voudrions nous affranchir.

II. *Loi de réciprocité.* — L'état initial est supposé quelconque mais *homogène* et de densité r. Soient ξ, η, ζ les déplacements, ρ et Θ la densité et la température absolue d'un état déformé quelconque. Le potentiel interne de l'unité de masse Φ est fonction de Θ et des six fonctions ε_i et γ_i associées à la déformation (notations de M. M. Cosserat).

Marquons par l'indice zéro une valeur correspondant à $\varepsilon_i = \gamma_i = 0$ et posons

$$P_{i0} = r\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon_i}\right)_0, \qquad U_{i0} = r\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_i}\right)_0;$$

$$\begin{aligned} rE = {} & P_{10}\varepsilon_1^2 + P_{20}\varepsilon_2^2 + P_{30}\varepsilon_3^2 + \frac{P_{20}+P_{30}}{4}\gamma_1^2 + \frac{P_{30}+P_{10}}{4}\gamma_2^2 + \frac{P_{10}+P_{20}}{4}\gamma_3^2 \\ & + U_{10}\gamma_1(\varepsilon_2+\varepsilon_3) + U_{20}\gamma_2(\varepsilon_3+\varepsilon_1) + U_{30}\gamma_3(\varepsilon_1+\varepsilon_2) \\ & + \frac{1}{2}U_{10}\gamma_2\gamma_3 + \frac{1}{2}U_{20}\gamma_3\gamma_1 + \frac{1}{2}U_{30}\gamma_1\gamma_2. \end{aligned}$$

Les P et les U sont fonctions de la température Θ.

Les formules de M. Boussinesq (Cosserat, premier Mémoire, équation 61) donnent l'expression des tensions N et T. Si la déformation est infiniment petite *et si, en outre, elle est supposée pure*, il est facile de voir que ces formules donnent, au second ordre près,

$$\text{(1)} \qquad \frac{N_i}{\rho} = \frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon_i} + \frac{\partial E}{\partial\varepsilon_i}, \qquad \frac{T_i}{\rho} = \frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_i} + \frac{\partial E}{\partial\gamma_i}.$$

Dans le cas particulier où les tensions dans l'état initial sont supposées petites, on a simplement

$$\text{(2)} \qquad \frac{N_i}{r} = \frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon_i}, \qquad \frac{T_i}{r} = \frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_i},$$

et cela pour une déformation quelconque, non forcément pure.

A partir d'un état initial où les ε et les γ sont nuls, considérons deux

[1] Nous entendons par tensions *petites* des tensions comparables à celles que provoquent les déformations infiniment petites envisagées à partir de l'état initial.

modifications infiniment petites $d\varepsilon$, $d\gamma$, $d\Theta$ et $\delta\varepsilon$, $\delta\gamma$, $\delta\Theta$ qui soient *homogènes* et *pures*. Les équations (1) montrent que l'on a, en désignant par S l'entropie $-\frac{\partial\Phi}{\partial\Theta}$,

$$(3)\quad \sum d\left(\frac{N_i}{\rho}\right)\delta\varepsilon_i+\sum d\left(\frac{T_i}{\rho}\right)\delta\gamma_i+d\Theta\,\delta S=\sum \delta\left(\frac{N_i}{\rho}\right)d\varepsilon_i+\sum \delta\left(\frac{T_i}{\rho}\right)d\gamma_i+\delta\Theta\,dS.$$

C'est l'expression, pour les corps élastiques, du théorème général connu sous le nom de *loi de réciprocité* de lord Rayleigh.

Si l'état initial est très voisin d'un état naturel à tensions nulles, la loi (3) s'applique à deux déformations infiniment petites quelconques. Elle contient alors comme cas particulier le théorème de réciprocité de Betti.

III. *Chaleurs spécifiques*. — La loi (3) permet d'étendre au cas de Poincaré les formules données par Voigt pour les états voisins d'un état naturel à tensions nulles.

Prenons, pour modification δ, une élévation de température $\delta\Theta$ à N et T constants et posons

$$\delta\varepsilon_i=\alpha_i\,\delta\Theta,\qquad \delta\gamma_i=\beta_i\,\delta\Theta,\qquad \delta S=\frac{C}{\Theta}\delta\Theta.$$

Pour modification d, prenons une élévation de température $d\Theta$ à déformation nulle et posons

$$dN_i=-A_i\,d\Theta,\qquad dT_i=-B_i\,d\Theta,\qquad \delta S=\frac{c}{\Theta}\delta\Theta.$$

La loi (3) donne

$$(4)\qquad r\frac{C-c}{\Theta}=\sum A_i\alpha_i+\sum B_i\beta_i.$$

Prenons maintenant, pour transformation δ, une transformation isentropique $\Delta\varepsilon$, $\Delta\gamma$, $\Delta\Theta$ ($\Delta S=0$) et, pour transformation d, une élévation de température à déformation nulle. La loi (3) donne

$$(5)\qquad -r\frac{c}{\Theta}\Delta\Theta=\sum A_i\,\Delta\varepsilon_i+\sum B_i\,\Delta\gamma_i.$$

Envisageons une transformation isotherme $D\varepsilon$, $D\gamma$, DS ($D\Theta=0$) produisant dans les tensions N, T les mêmes variations que la transformation Δ. Les formules (4) et (5) donnent alors

$$(6)\qquad -r\frac{C}{\Theta}\Delta\Theta=\sum A_i D\varepsilon_i+\sum B_i\,D\gamma_i,$$

$$(7)\qquad \frac{C}{c}=\frac{\sum A_i D\varepsilon_i+\sum B_i\,D\gamma_i}{\sum A_i\,\Delta\varepsilon_i+\sum B_i\,\Delta\gamma_i}.$$

(4), (5), (6), (7) sont les formules de Voigt. Pour les solides isotropes, (4) et (7) deviennent

$$(8)\qquad r\frac{C-c}{\Theta}=12\frac{\left(\frac{d\nu}{d\Theta}\right)^2}{3\lambda+2\mu+2\nu},\qquad \frac{C}{c}=\frac{3\lambda+2\mu+2\nu+\frac{12\Theta}{rc}\left(\frac{d\nu}{d\Theta}\right)^2}{3\lambda+2\mu+2\nu},$$

expressions qui diffèrent des deux expressions analogues données par Duhem, par la présence de $\mu+\nu$ à la place de μ. Cette formule (8) est d'ailleurs identique à la formule de Reech pour les fluides, qu'elle comprend comme cas particulier.

IV. *Célérité des ondes.* — Dans une Note antérieure (¹) nous avons étudié les célérités des ondes d'accélération pour les solides isotropes dans le cas de Poincaré. Ces célérités sont-elles réelles?

Duhem a montré (*Recherches sur l'Élasticité*, 3ᵉ Partie) que cette question se rattache à celle de la stabilité. Mais les résultats de cet auteur doivent être révisés si l'on envisage des tensions non petites dans l'état initial. Sans entrer dans le détail de cette révision, disons que les paragraphes IV et VII du Chapitre II peuvent être maintenus à condition d'y remplacer Λ et M par $\Lambda+\Pi_0$ et $M-\Pi_0$. La modification ne change ni le résultat suivant, ni le degré de rigueur (non absolu) avec lequel il est démontré : la stabilité de l'équilibre entraîne la réalité des célérités des ondes transversales et longitudinales.

CHRONOGRAPHIE. — *Chronographe à pointage photographique pour la mesure des durées brèves à mouvement harmonique, — ou à mouvement circulaire uniforme au moyen des figures de Lissajous.* Note de M. **A. Guillet**, présentée par M. G. Lippmann.

Au cours de recherches comportant la mesure précise de durées relativement brèves, j'ai été conduit à employer une disposition de chronographe à pointage photographique d'une manipulation commode et sûre [2].

En raison de l'étendue du champ de fréquence des oscillations de flexion, de la masse vibrante et de l'amplitude qu'elles admettent, j'ai adopté le diapason comme vibrateur définissant par sa période T l'unité auxiliaire de temps choisi.

(¹) *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 512.

(²) Grâce à la Fondation Clément Félix, qu'une décision bienveillante de l'Académie des Sciences m'a attribuée en 1920, j'ai pu construire, avec l'aide de M. Ch. Entressengle, un modèle à peu près définitif de cet appareil.

Le stylet enregistreur est constitué par l'image O′ que donne un miroir sphérique M de rayon R solidaire du diapason avec un degré de liberté, d'un très petit trou O, fortement éclairé, percé dans un disque opaque situé dans le plan du centre du miroir. De la sorte, le stylet O′ décrit, dans ce plan et d'un mouvement harmonique, une trajectoire rectiligne horizontale A′O′A.

Comment pointer, à un instant donné, la position occupée par ce stylet malgré le mouvement rapide dont il est animé?

Il suffit, pour cela, d'imprimer au miroir un mouvement de grande accélération initiale autour d'un axe horizontal. Alors le stylet O′ se détache presque verticalement de sa trajectoire et revient à sa position première après avoir tracé un diagramme de son mouvement. Dans certains cas, il suffit, pour pointer la position de O′, d'agir sur le disque de façon à déplacer le trou O.

Les vibrations du diapason sont enregistrées par le stylet optique O′ sur une large pellicule sensible couvrant la périphérie d'un tambour formé d'une feuille cylindrique d'aluminium montée sur la roue d'un vieux rouet enfermée dans une boîte obscure. Ce tambour est entraîné par un mouvement d'horlogerie à une vitesse telle que les vibrations successives soient suffisamment séparées sans dépense inutile de pellicule.

Pour un long enregistrement, on substitue au tambour un magasin à pellicule avec dérouleur et récepteur, d'un type analogue, à la largeur près, à celui que le télégraphe et le cinématographe ont vulgarisé.

Le plus souvent, le nombre entier de périodes T, contenu dans la durée de l'événement étudié, est connu ou rapidement déterminé, et il suffit de faire porter l'effort de répétition sur la mesure de la fraction complémentaire de période; alors, suivant les cas, une plaque sensible ou une longue pellicule fixe tendue horizontalement suffit.

Enfin, l'opérateur a seulement à pousser le levier libérant le mouvement d'horlogerie, la succession et la durée des autres opérations que comporte l'expérience étant réglées par des excentriques, convenablement décalés les uns par rapport aux autres, montés sur l'axe du tambour et commandant chacun un circuit électrique. Ce jeu d'excentriques, dont je me suis servi en 1892 [1], se prête aux combinaisons variées que la succession des opérations d'une mesure quelconque peut exiger.

Après développement et fixage, on compte le nombre entier de périodes

---

(1) *Détermination directe d'un kilohm absolu* (*Comptes rendus des Travaux de l'École pratique des Hautes Études*, 1892).

comprises entre les deux pointés P, Q, et il ne reste plus qu'à exprimer les temps complémentaires, définis par les deux pointés P, Q et les extrémités A ou A′ des oscillations correspondantes comprises dans la durée totale du phénomène.

Pour cela, on relève sur le cliché, au moyen d'une vis micrométrique, les lectures qui correspondent aux translations A′, P, Q, A, dans l'ordre où elles se présentent en allant, par exemple, de A′ vers A. Le pas de la vis étant pris comme unité arbitraire de longueur, on a alors $A'A = n$, $A'P = \nu_1$, $A'Q = \nu_2$ et par suite l'élongation $a \sin \omega t$ est positive ou négative suivant que le point considéré est situé entre O′ et A ou entre A′ et O′.

Les époques auxquelles le stylet passe en un même point P sont donc données par la formule $t = \frac{\alpha}{2\pi} T$, dans laquelle $\alpha = 2K\pi + \alpha_0$ ou $(2K + 1)\pi - \alpha_0$ selon que le passage en P a lieu de A′ vers A ou de A vers A′, α_0 étant le plus petit angle admettant $\frac{2\nu - n}{n}$ comme sinus.

Comme l'examen du diagramme indique immédiatement le sens des mouvements du stylet lors des pointages, les temps qu'il y a lieu d'associer pour exprimer la durée du phénomène enregistré sont déterminés sans ambiguïté.

A une erreur d'appréciation ε dans le relevé d'un pointé correspond une erreur ε' de la mesure de temps telle que

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{a\omega} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{a^2}}}.$$

Pour $a = 20^{cm}$, et l'on peut obtenir aisément 1^m ou davantage à l'aide d'amplificateurs spéciaux adaptés au diapason, une fréquence basse $N = 100$ et une indécision $\varepsilon = 10^{-2}$ cm :

$$(1) \qquad \varepsilon' = \frac{1}{1256640} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{a^2}}}.$$

La sensibilité décroît lorsque le pointage a lieu de plus en plus près de A ou de A′, mais il est à remarquer que dans le mouvement harmonique la presque totalité de la période s'écoule au voisinage immédiat des positions extrêmes A et A′; ainsi :

Pour $\frac{u}{a} =$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,866	1
$\left(1 - \frac{u^2}{a^2}\right)^{-\frac{1}{2}} =$	1	1,021	1,091	1,250	1,660	2	∞

Pour que la sensibilité soit réduite de moitié, il faut atteindre le dernier dixième de la course vibratoire.

Si ε était la largeur de l'image d'une fente lumineuse projetée sur la pellicule, la loi (1) serait la loi photométrique de la pose harmonique de l'image. La sensibilité de la méthode est limitée seulement par la sensibilité des plaques ou des pellicules ainsi éprouvées.

Si l'on tient à enregistrer les temps à l'aide d'un stylet optique animé d'un mouvement de rotation circulaire véritablement uniforme, comme on cherche à le faire dans la méthode du miroir tournant, il convient d'opérer avec deux diapasons en synchronisme, vibrant à angle droit et en quadrature sous la même amplitude; le spot du miroir à pointage décrit alors, d'un mouvement uniforme, une trajectoire circulaire le long de laquelle on peut, et de diverses façons, effectuer les pointés.

Le rapport des sensibilités des méthodes d'enregistrement harmonique et du miroir tournant a pour expression $NR\theta_0 : N'R'$; N, N' étant les fréquences; R, R' les rayons des miroirs et θ_0 l'angle d'oscillation.

PHYSIQUE. — *Pile à dépolarisation par l'air.* Note [1] de M. Ch. Féry, présentée par M. d'Arsonval.

I. La dépolarisation par l'air n'a donné jusqu'ici que des résultats peu encourageants et il n'a subsisté aucun élément dépolarisé uniquement par l'oxygène de l'air atmosphérique.

C'est cependant de ce côté que je me suis tourné lorsque, au cours de la guerre, M. le général Ferrié voulut bien me faire part des ennuis rencontrés dans l'emploi des piles au manganèse, et de l'utilité qu'il y aurait à remplacer ce produit.

Le bioxyde de manganèse français ne présente pas en effet les propriétés physiques, ni la pureté indispensable pour servir de dépolarisant, et nous ne pouvions plus en faire venir de l'étranger.

Tel a été le motif des études que j'ai entreprises sur ce sujet, ainsi que de celles ayant pour but la construction d'un petit accumulateur à liquide immobilisé, pouvant remplacer la pile sèche et qui m'a valu une récompense de l'Institut [2]. J'espère pouvoir présenter d'ici peu cet accumulateur.

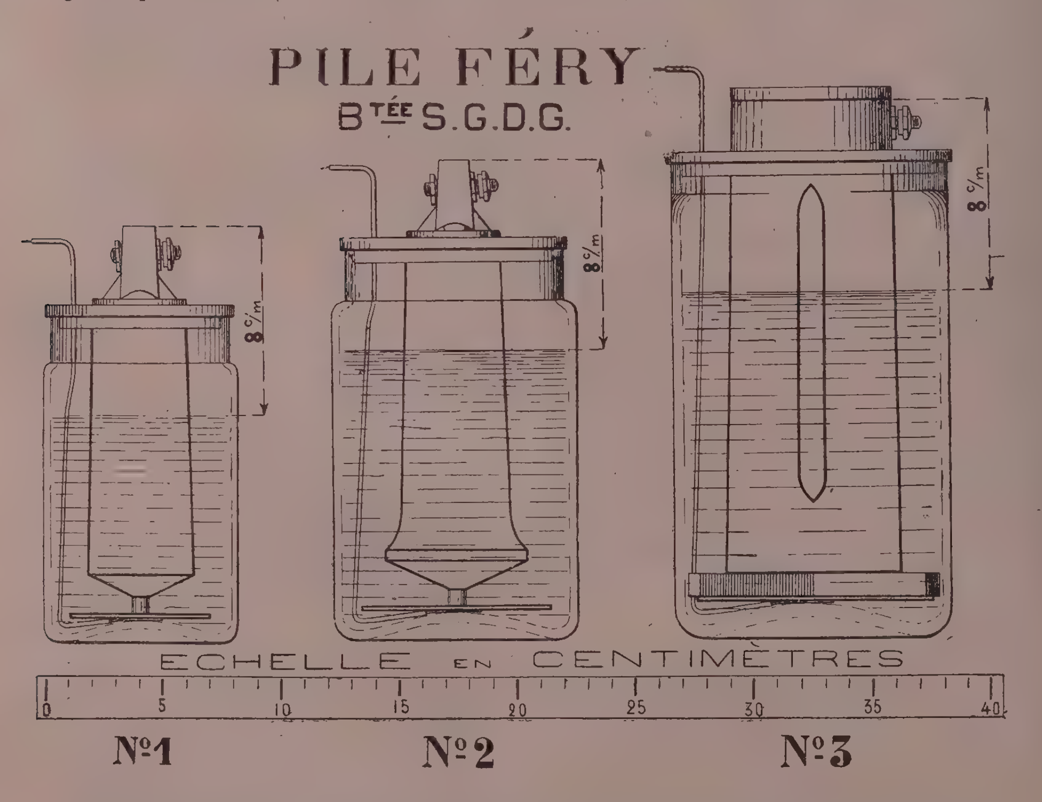
---

[1] Séance du 31 janvier 1921.

[2] Subvention sur la fondation Clément Félix, 1919.

II. Je me suis demandé tout d'abord quelles sont les causes qui ont pu s'opposer à la réalisation pratique d'un élément employant un aussi bon dépolarisant que l'oxygène dont l'action doit être constante, non seulement parce qu'il est un corps simple, mais aussi parce qu'il est illimité.

Il faut remarquer tout d'abord que, comme une règle, dans tous les éléments employés couramment, le zinc sous forme de bâtonnet, de lame ou de cylindre occupe toute la hauteur du liquide; or ce métal très oxydable tend à se combiner avec l'oxygène dissous, et prive ainsi la solution de son gaz dépolarisant.



Comme c'est par la surface du liquide que se produit la dissolution de l'oxygène, c'est là aussi que l'usure locale du zinc à circuit ouvert est le plus rapide. l'expérience a montré depuis longtemps que les bâtonnets des piles de sonnerie, où les périodes de repos sont longues, se coupent généralement à la surface de la solution de sel ammoniac.

Ces deux remarques indiquent nettement que le zinc doit être placé le

plus loin possible de la surface du liquide, c'est-à-dire tout au fond de l'élément. La forme d'une lame horizontale est la meilleure, car tous les points du métal seront dans une même strate horizontale, c'est-à-dire de même densité et de composition constante, ne donnant pas lieu à du courant parasite d'un point à l'autre de l'électrode soluble.

Pour avoir une faible résistance intérieure, les deux électrodes zinc et charbon ne doivent pas être trop distantes l'une de l'autre; mais d'autre part le charbon doit baigner dans la solution superficielle aérée qui constitue le dépolarisant.

Ces deux conditions qui semblent un peu contradictoires sont remplies par une électrode verticale de charbon = cylindre, prisme ou tube occupant toute la hauteur de la pile, et dont la partie inférieure n'est distante que de quelques millimètres de la plaque de zinc placée au fond.

III. La figure 1 donne la coupe d'un élément ainsi réalisé et dont le fonctionnement est le suivant :

Dès que l'élément travaille, les ions Cl^2 du chlorure d'ammonium, qui est le sel employé pour préparer la solution excitatrice, se portent sur le zinc où ils donnent du chlorure de zinc $ZnCl^2$ dense qui reste au fond du vase.

D'autre part, $2\,NH^4$ se porte sur le charbon et donne avec de l'eau la solution

$$2\,NH^4 + 2\,H^2O = 2\,NH^4OH + H^2.$$

La solution légère d'ammoniaque ainsi formée monte à la surface du liquide, tandis que les ions hydrogène polarisent le pied du charbon.

Dès qu'on ouvre le circuit, le charbon recouvert d'hydrogène en bas, et baignant dans un liquide aéré à sa partie supérieure, constitue une véritable pile à gaz fermée sur elle-même. Les courants qui prennent ainsi naissance entre les deux extrémités du charbon *ont pu être mis en évidence* en employant un charbon coupé en deux; ce sont eux qui dépolarisent l'élément.

La distance entre les deux électrodes doit être petite comme nous l'avons dit et la solution qui remplit cet intervalle est du chlorure de zinc dont la constitution ne changera plus dès que des cristaux apparaîtront sur le charbon vers le $\frac{1}{3}$ de sa hauteur; toute nouvelle dissolution du zinc ne servira qu'à accroître le volume des cristaux bien connus d'oxychlorure de zinc et d'ammonium qui prennent naissance dans toutes les piles à sel ammoniac.

La grande constance de cette pile, son rendement théorique puisqu'elle n'a pas d'usure locale, l'absence de sels grimpants, et aussi l'économie due

à la suppression du bioxyde de manganèse, ont été très appréciés par l'Administration française des Postes et Télégraphes [1] où ces éléments fournissent un service trois fois plus long que les anciennes piles.

MAGNÉTISME. — *Anomalie de dilatation accompagnant la transformation magnétique de la pyrrhotine et de la magnétite.* Note de M. **P. Chevenard**, présentée par M. H. Le Chatelier.

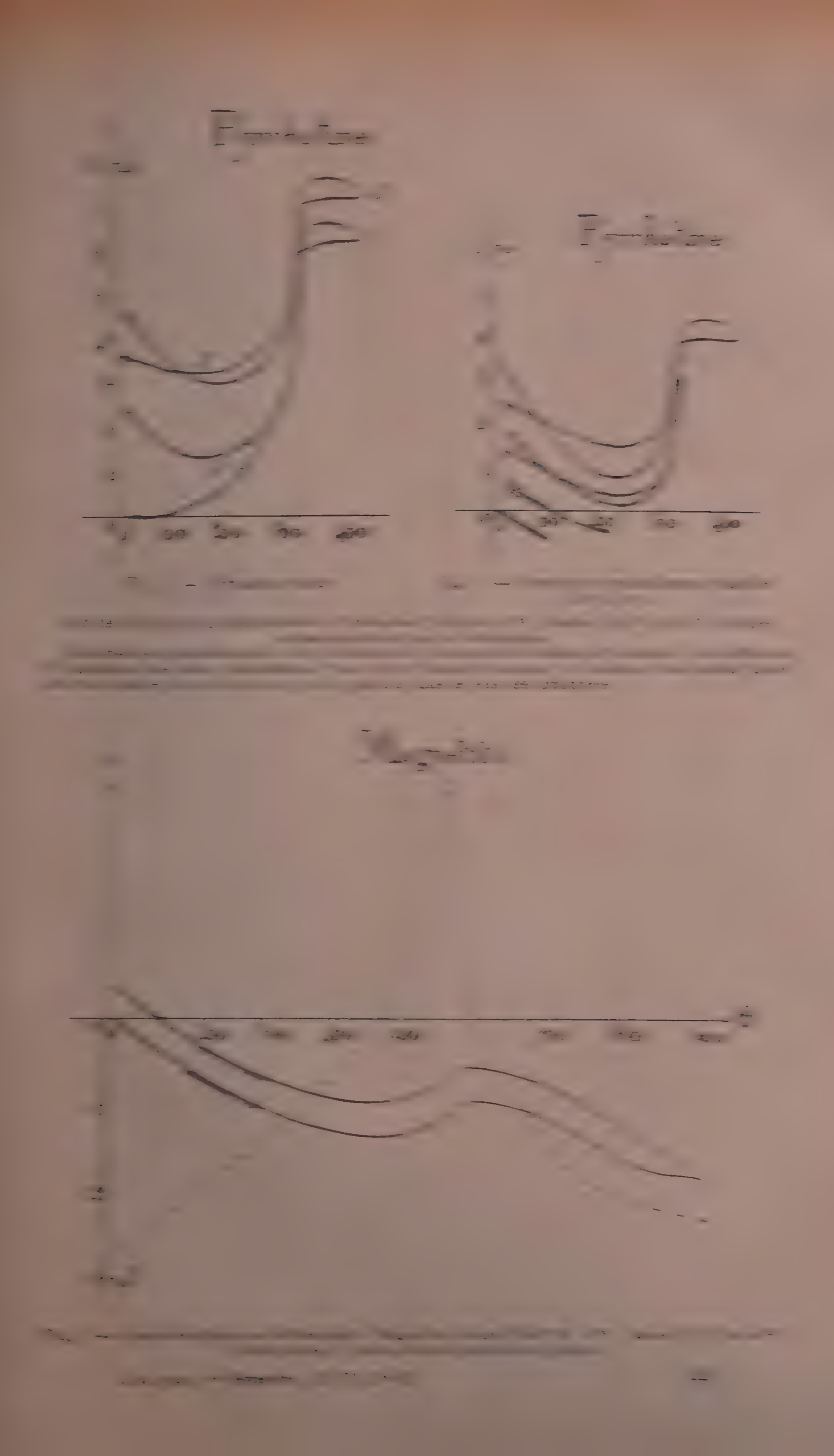
L'anomalie de dilatation corrélative de la variation thermique du magnétisme, observée pour la première fois dans les ferronickels par M. Ch.-Éd. Guillaume, puis retrouvée dans le fer α, le nickel, la cémentite, etc., paraît être une conséquence habituelle de la transformation réversible des substances ferromagnétiques. Je me suis proposé de rechercher comment les transformations de la pyrrhotine et de la magnétite affectent la dilatation de ces minéraux.

Pyrrhotine (*fig.* 1 et 2). — La dilatabilité de la pyrrhotine augmente rapidement avec la température; puis, au voisinage de 320°, apparaît un phénomène critique caractérisé par un brusque et notable accroissement de longueur; la courbe de dilatation reprend, au delà, une direction peu différente de celle qu'elle avait au départ. Au refroidissement, la courbe de retour, très voisine de la première dans la partie quasi verticale, s'en écarte progressivement et, après refroidissement, l'échantillon a subi un allongement de plusieurs millièmes.

Si l'on répète l'expérience (*fig.* 1, courbe 2), on constate des phénomènes analogues. Mais, alors que la température de brusque ascension demeure sensiblement constante, l'accroissement de longueur correspondant diminue d'amplitude à mesure qu'on réitère les chauffes, d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement. Comme le montrent les courbes de la figure 2, les propriétés irréversibles subsistent quand la pirrhotine a été préalablement chauffée cinq fois à 400°.

J'ai renoncé à élucider le mécanisme de l'irréversibilité de la pyrrhotine, car je me préoccupais surtout de préciser le caractère de sa transformation. Or le changement de longueur quasi réversible et presque isothermique autour de 320° correspond, très probablement, à *une véritable transformation allotropique* (avec changement de phase) analogue au changement

[1] Voir *Annales des Postes, Télégraphes et Téléphones*, 8e année, n° 4, 1919, p. 654.



d'état $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ du fer. Cette hypothèse est confirmée par une observation de M. Weiss [1] : le coefficient d'aimantation de la pyrrhotine est presque indépendant de la température au delà de 320°; la variété de pyrrhotine stable à chaud est donc nne substance paramagnétique, dont le point de Curie est, non pas à 320°, mais à une température extrêmement basse.

Comme l'a déjà noté M. Weiss, la pyrrhotine se comporte donc tout autrement que la plupart des substances ferromagnétiques.

Magnétite (*fig.* 3). — Après un recuit de quelques minutes, la dilatation de la magnétite devient presque exactement réversible dans tout le domaine des températures inférieures à celle du recuit. Le coefficient de dilatation vrai qui, à 0°, est sensiblement égal à 8.10^{-6}, augmente avec la température d'une manière accélérée, atteint à 570° (température peu différente du point de Curie magnétique déterminé par M. Weiss) [2] un maximum extrêmement accusé : 24.10^{-6}, puis décroît rapidement au delà.

La transformation de la magnétite, presque rigoureusement réversible et largement étalée dans l'échelle des températures, s'effectue certainement *sans changement de phase*. Elle paraît donc entièrement comparable à celle de la cémentite et à celle des ferronickels réversibles; mais, pour interpréter l'allure des courbes de dilatation, il faut admettre que la forme β, stable à chaud de la magnétite, est *moins dense* que la forme α, stable à froid : la transformation réversible $\alpha \rightleftharpoons \beta$ entraîne donc, dans le domaine de température où elle est active, une *accélération* de la dilatation thermique normale. La magnétite fournit ainsi un exemple bien caractérisé d'*anomalie positive*.

Vers 680°, la courbe différentielle présente une singularité qui ressort avec plus d'évidence sur la courbe dérivée; ce phénomène coïncide avec la variation progressive de la constante de Curie, observée par M. Weiss auteur de la même température [1]; par contre, les brusques changements de cette constante, qui surviennent à 625° et 765°, n'agissent pas sensiblement sur l'allure de la dilatation.

---

(1) P. Weiss et G. Foex, *Aimantation des corps ferromagnétiques* (*Journal de Physique*, 5e série, t. 1, p. 752).

(2) P. Weiss et Foex, *loc. cit.*, p. 744.

THERMODYNAMIQUE. — *Énergie électromagnétique et potentiel thermodynamique d'un système de courant.* Note de M. A. **Liénard**, présentée par M. L. Lecornu.

J'ai donné, dans une précédente Communication ([1]), les expressions du potentiel thermodynamique, de l'énergie et de l'entropie d'un système de courants en présence de corps magnétiques sans hystérésis. Je me propose d'étudier quelques applications des formules établies.

Soit, tout d'abord, le cas d'un seul circuit électrique avec substances magnétiques à perméabilité indépendante de l'état de saturation. Alors $\Phi = \mathrm{L}i$, le coefficient de self L ne dépendant que de T et des variables normales, et les relations (10), (6), (5) et (11) de la précédente Note deviennent

$$\mathrm{H} = -\frac{1}{2}\mathrm{L}i^2, \qquad \mathrm{S} = \frac{1}{2}i^2\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \mathrm{T}}, \qquad d\mathcal{E} = \frac{1}{2}i^2 d_{\mathrm{T}}\mathrm{L}$$

et

$$\mathrm{U} = \frac{1}{2}\left(\mathrm{L} + \mathrm{T}\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \mathrm{T}}\right)i^2. \tag{12}$$

Un autre auteur avait donné ([2]) la formule

$$\mathrm{U} = \frac{1}{2}\left(\mathrm{L} - \mathrm{T}\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \mathrm{T}}\right)i^2, \tag{12'}$$

qui est en contradiction avec la précédente.

Pour obtenir la formule (12′), l'auteur a été obligé de faire plusieurs hypothèses qui ne sont conciliables entre elles que pour $i = 0$. Mais dans ce cas particulier le signe devant le terme $\mathrm{T}\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \mathrm{T}}$ est indifférent.

Revenons au cas général d'un système de courants quelconques dans un espace à trois dimensions. $\overline{\mathfrak{B}}$ et $\overline{\mathcal{H}}$ représentant les vecteurs induction et force magnétique, on sait que l'on a

$$\Sigma i\Phi = \frac{1}{4\pi}\int \overline{\mathfrak{B}}\,\overline{\mathcal{H}}\,d\omega$$

et de même

$$\Sigma\Phi\, di = \frac{1}{4\pi}\int \overline{\mathfrak{B}}\,\overline{d\mathcal{H}}\,d\omega. \tag{13}$$

([1]) *Comptes rendus*, t. **171**, 1920, p. 208.
([2]) *Comptes rendus*, t. **127**, 1898, p. 507.

Dans la formule (13), di et $d\mathcal{H}$ sont des variations de courant et de force magnétique dans un système au repos et à température constante.

Je me bornerai au cas de milieux isotropes et restant isotropes en se déformant. Pour de tels corps, en absence d'hystérésis, les vecteurs $\overline{\mathcal{B}}$ et $\overline{\mathcal{H}}$ ont même direction, d'où résultent les identités

$$\overline{\mathcal{B}}\,\overline{\mathcal{H}} = \mathcal{B}\mathcal{H} \qquad (\overline{\mathcal{B}}\,\overline{d\mathcal{H}} = \mathcal{B}\,d\mathcal{H}).$$

Soit en outre

$$\mathcal{B} = \varphi(\mathcal{H}, \mathrm{T}, \sigma), \qquad \sigma = \text{volume spécifique}$$

la relation entre $\mathcal{B}$ et $\mathcal{H}$ pour la matière qui constitue l'élément $d\omega$. Il sera commode de poser

$$\int_0^{\mathcal{H}} \varphi(\mathcal{H}, \mathrm{T}, \sigma)\, d\mathcal{H} = \psi(\mathcal{H}, \mathrm{T}, \sigma),$$

d'où

$$(14) \qquad \mathcal{B} = \frac{\partial\psi(\mathcal{H}, \mathrm{T}, \sigma)}{\partial\mathcal{H}}.$$

On déduit de là, en vertu de (10) et (13),

$$(15) \qquad \mathrm{H} = -\int_{0,0}^{i,i'} \Sigma\Phi\, di = -\frac{1}{4\pi}\int\int \frac{\partial\psi}{\partial\mathcal{H}}\, d\mathcal{H}\, d\omega = -\frac{1}{4\pi}\int\left(\int_0^{\mathcal{H}} \frac{\partial\psi}{\partial\mathcal{H}}\, d\mathcal{H}\right) d\omega$$
$$= -\frac{1}{4\pi}\int \psi(\mathcal{H}, \mathrm{T}, \sigma)\, d\omega.$$

Par suite,

$$(16) \qquad -\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \mathrm{T}} = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\partial\psi(\mathcal{H}, \mathrm{T}, \sigma)}{\partial \mathrm{T}}\, d\omega.$$

La formule (16) se justifie comme suit : lorsque la température varie, tout étant au repos et les intensités de courants restant constantes, le champ se modifie par suite des modifications de perméabilité. A une variation $\delta\mathrm{T}$ de la température, correspond pour H une variation

$$\delta\mathrm{H} = -\frac{1}{4\pi}\int\left(\frac{\partial\psi}{\partial\mathcal{H}}\,\delta\mathcal{H} + \frac{\partial\psi}{\partial\mathrm{T}}\,\delta\mathrm{T}\right) d\omega = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{\partial\psi}{\partial\mathrm{T}}\,\delta\mathrm{T}\, d\omega - \frac{1}{4\pi}\int \overline{\mathcal{B}}\,\delta\overline{\mathcal{H}}\, d\omega.$$

La seconde intégrale est identiquement nulle, ce qui justifie la relation (16). Cela résulte de ce que le vecteur $\overline{\mathcal{B}}$ a une distribution solénoïdale, tandis que le vecteur $\delta\overline{\mathcal{H}}$ a une distribution irrotationnelle, les courants n'ayant pas varié d'intensité pendant la modification.

On trouve ensuite facilement

$$\Sigma i\Phi = \frac{1}{4\pi}\int \mathfrak{B}\mathcal{H}\, d\omega = \frac{1}{4\pi}\int \mathcal{H}\frac{\partial\psi}{\partial\mathcal{H}}\, d\omega,$$

$$U = \frac{1}{4\pi}\int\left(T\frac{\partial\psi}{\partial T} + \mathcal{H}\frac{\partial\psi}{\partial\mathcal{H}} - \psi\right) d\omega.$$

L'entropie de l'élément $d\omega$ est $\frac{1}{4\pi}\frac{\partial\psi}{\partial T}d\omega$ et la quantité de chaleur absorbée dans une modification élémentaire est $\frac{T}{4\pi}d\left(\frac{\partial\psi}{\partial T}d\omega\right)$, le symbole de différentiation s'appliquant aussi bien à $d\omega$, s'il y a changement de volume, qu'à $\frac{\partial\psi}{\partial T}$.

Quant au travail $d\mathfrak{T}$, son expression est susceptible de prendre diverses formes que je me propose d'étudier dans un travail plus étendu.

Les formules se généralisent facilement pour les corps non isotropes ou ne restant pas isotropes en se déformant.

Dans le cas de substances à perméabilité indépendante de l'intensité du champ, les formules précédentes deviennent

$$\mathfrak{B} = \mu(T, \sigma)\mathcal{H}, \qquad \psi = \frac{1}{2}\mu\mathcal{H}^2,$$

$$H = -\frac{1}{8\pi}\int\mu\mathcal{H}^2\, d\omega = -\frac{1}{8\pi}\int\frac{\mathfrak{B}^2}{\mu}\, d\omega, \qquad U = \frac{1}{8\pi}\int\left(\mu + T\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)\mathcal{H}^2\, d\omega.$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Anomalie de dilatation des alliages or-cuivre.* Note de MM. **Albert Portevin** et **Jean Durand**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les alliages or-cuivre, à l'état brut de coulée, présentent, aux teneurs voisines de 20 pour 100 Cu, une très grande fragilité [1] qui disparaît par trempe. Cet effet de la trempe, connu et utilisé par les lamineurs de métaux précieux, résulte d'une transformation qui a été reconnue au moyen de l'analyse thermique par N. Kurnakow, S. Zemczuzny et M. Zasedatelev [2]. Nous avons continué l'étude de ces alliages, interrompue par la guerre, en procédant à des déterminations dilatométriques. La transformation est accompagnée à l'échauffement par une dilatation brusque de plusieurs millièmes. La figure 1, relative à un alliage à 25,2 pour 100 Cu, donne les courbes d'échauffement et de dilatation tracées au moyen du dilatomètre

(1) A. Portevin et Jean Durand, *Revue Mét.*, t. 16, 1919, p. 149.
(2) *Journ. Inst. Metals*, 1916, et *Rev. Mét.*, t. 16 *bis*, 1919, p. 125.

différentiel Chevenard [1]. L'anomalie se manifeste vers 400° à l'échauffement et vers 350° au refroidissement.

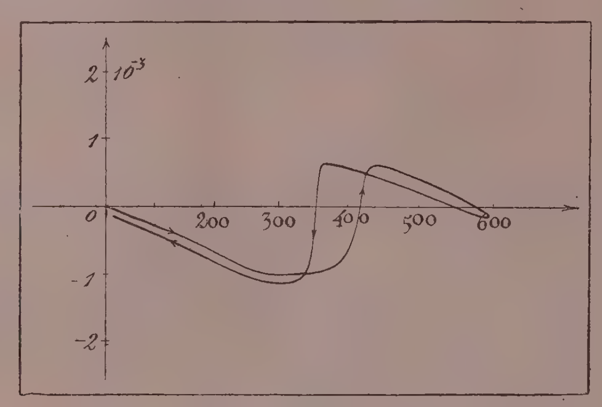


Fig. 1. — Alliage recuit préalablement à 700°.

En procédant sur le même alliage, préalablement trempé à l'eau (à 700° en barreaux de 3mm,5 de diamètre), à une série de cycles thermiques, on

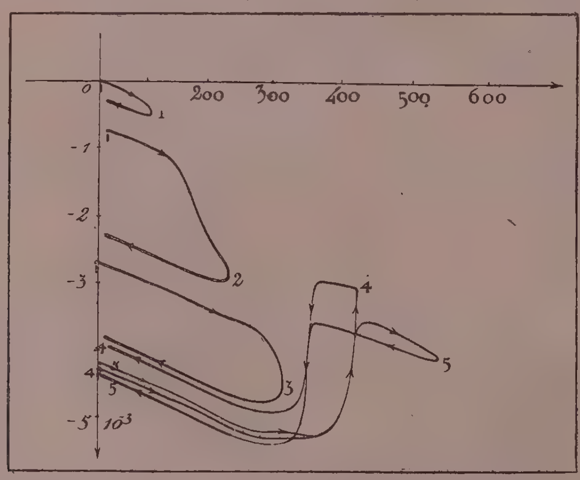


Fig. 2. — Alliage initialement trempé à 700° dans l'eau.
Abscisses : Températures en degrés.
Ordonnées : Allongements différentiels par unité de longueur.

obtient le résultat donné par la figure 2, reproduisant 5 cycles successifs allant depuis 100° jusque vers 550°; les courbes ont été décalées de 5mm

(1) Éprouvettes de 35mm,5 de longueur opposées à un étalon de Baros de 50mm de longueur.

environ pour éviter leur superposition. Jusqu'à 300°, le revenu de l'alliage initialement trempé provoque une contraction progressive; mais le quatrième chauffage, poussé jusqu'à 400°, donne la dilatation brusque signalée plus haut; la comparaison des courbes 4 et 5 montre en outre que l'anomalie due à la transformation devient moins importante lorsque l'alliage a été préalablement porté à une température atteignant ou dépassant la transformation à l'échauffement, c'est-à-dire a été recuit.

Ces phénomènes sont comparables dans une certaine mesure à ceux que l'on obtient avec les aciers trempés. Il convient d'ailleurs de remarquer que les anomalies de dilatation sont de sens inverse dans les deux cas.

Dans ces conditions, il nous est apparu nécessaire de reprendre, avec M. Chevenard, l'étude du mécanisme de la trempe des alliages or-cuivre. Étant donnés l'importance et le sens de l'anomalie, cette étude permettra vraisemblablement d'apporter des précisions au sujet de la question des vitesses critiques de trempe, des modifications de volume consécutives à la trempe, etc.

CHIMIE MINÉRALE. — *Systématique et constitution des dérivés de l'acide molybdique* II. Note (¹) de M. L. **Forsén**, présentée par M. A. Haller.

Dans une Note précédente, j'ai signalé que les molybdates sont les dérivés d'un acide molybdique hexabasique $Mo^3O^{12}H^6$ auquel j'attribue une constitution cyclique

```
          OH
     OH   |   O
       \  | //
         Mo    O
   O <  ——————  > Mo // O
                      — OH
       ——————          \ OH
         Mo    O
       /  | \\
     OH   |   O
          OH
```

On peut obtenir en cristaux purs l'acide anhydre $Mo^3O^{11}H^4$ auquel on peut rattacher les nombreux sels anhydres, tels que $Mo^3O^{11}Li^4$, $Mo^3O^{11}(NH^4)^2H^2$, etc. Les sels anhydres absorbent l'eau en solution et possèdent toutes les propriétés des dérivés de l'acide molybdique $Mo^3O^{12}H^6$.

Les tétramolybdates

$$4(MoO^3)M^2O \text{ aq.}$$

(¹) Séance du 31 janvier 1921.

et les octomolybdates

$$8(MoO^3)M^2O\ aq.$$

dérivent d'un autre anion.

C'est ce que montrent pour ces sels le mode de formation, les courbes de neutralisation, ainsi que la solubilité des sels alcalinoterreux. La différence entre l'anion du trimolybdate $[Mo^3O^{12}]H^4Na^2$ et l'anion du tétramolybdate de sodium de formule brute $4(MoO^3)Na^2O$ aq. apparaît lorsqu'on ajoute, aux solutions de ces sels, de l'acide chlorhydrique ou de la soude. On obtient alors des solutions dans lesquelles (abstraction faite de NaCl) le rapport Mo : Na est le même, mais qui sont acides ou alcalines par rapport à l'hélianthine suivant qu'on est parti du tri ou du tétramolybdate.

L'isomorphisme des tétratungstates avec les phosphododecatungstates, les silicododecatungstates et les borododecatungstates complexes, exige dans la molécule des tétratungstates la présence de 12 atomes de tungstène (Copaux). D'après l'analogie des composés du tungstène et des composés du molybdène, on est conduit à supposer que les tétramolybdates et les octomolybdates doivent également être interprétés comme des dodecacomposés contenant 12 atomes de molybdène.

La teneur en eau de cristallisation des sels de Na des acides complexes contenant Si et P, de l'octomolybdate de sodium et de l'acide molybdique jaune, devient la même lorsqu'on ramène toutes ces formules à Mo^{12} :

$$[PoMo^{12}O^{42}H^6]Na^3 + 18H^2O,$$
$$[SiOMo^{12}O^{42}H^6]Na^4 + 18H^2O,$$
$$[Mo^{12}O^{42}H^6]H^3Na^3 + 18H^2O,$$
$$[Mo^{12}O^{42}H^6]H^6 + 18H^2O.$$

On connaît, pour les combinaisons du tungstène, des sels du même genre au même degré d'hydratation et qui sont, de plus, isomorphes entre eux.

Les réactions de formation des sels complexes tribasiques et des octomolybdates deviennent claires si on les ramène aux formules analogues

$$[POMo^{12}O^{42}H^6]H^3 + \text{azotate} \rightarrow [POMo^{12}O^{42}H^6]M^3,$$
$$[SiOMo^{12}O^{42}H^6]H^4 + \text{azotate} \rightarrow [SiOMo^{12}O^{42}H^6]HM^3,$$
$$[Mo^{12}O^{42}H^6]H^6 + \text{azotate} \rightarrow [Mo^{12}O^{42}H^6]H^3M^3.$$

La formule la plus probable pour l'acide métamolybdique est ainsi

$$[Mo^{12}O^{42}H^6]H^6.$$

Les sels principaux sont les sels tribasiques et hexabasiques :

Tétramolybdates $[Mo^{12}O^{42}H^6]M^6$;

Octomolybdates $[Mo^{12}O^{42}H^6]H^3M^3$.

On doit mettre H^6 dans le noyau, puisque l'on ne peut pas préparer de sels plus basiques que les sels hexabasiques; l'acide métamolybdique donne, en effet, avec une plus grande quantité d'alcali, des sels de l'acide molybdique $Mo^3O^{12}H^6$.

L'acide molybdique jaune (ordinairement formulé $MoO^3 + 2H^2O$) est, comme on l'admet généralement, l'acide métamolybdique. Il doit donc être formulé $[Mo^{12}O^{42}H^6]H^6 + 18H^2O$. On sait qu'il se décompose facilement en acide molybdique par l'action de l'eau. J'ai réussi à produire la transformation inverse de l'acide molybdique en acide métamolybdique en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique et une petite quantité d'acide nitrique,

$$4[Mo^3O^{12}]H^6 \underset{H^2O}{\overset{HCl}{\rightleftharpoons}} [Mo^{12}O^{42}H^6]H^6.$$

La réaction renversable analogue est déjà connue pour les sels correspondants :

$$4[Mo^3O^{12}]H^4Na^2 \underset{H^2O}{\overset{HCl}{\rightleftharpoons}} [Mo^{12}O^{42}H^6]Na^6.$$

L'acide métamolybdique est donc un produit de condensation de quatre molécules d'acide molybdique $Mo^3O^{12}H^6$; on peut présenter la formule de constitution de la façon suivante :

L'acide métamolybdique doit être considéré comme hexabasique. Toute

une série de faits relatifs à la formation des complexes permet d'affirmer que ce sont les hydroxyles isolés (en caractères gras dans la formule) qui ont le caractère acide.

L'acide métamolybdique a, d'après cette formule, la composition

$$[Mo^{12}O^{45}H^{12}]H^{6}.$$

Mais cette formule montre que l'acide métamolybdique donne naissance particulièrement aux anhydrides $[Mo^{12}O^{42}H^{6}]H^{6}$ et $[Mo^{12}O^{38}]H^{6}$ semblables aux anhydrides de l'acide molybdique. Les résidus secs des tétra et octomolybdates correspondent à la formule générale $[Mo^{12}O^{42}H^{6}]H^{6}$; les tétramolybdates anhydres, comme par exemple

$$[Mo^{12}O^{39}](NH^{4})^{6} \quad \text{et} \quad [Mo^{12}O^{39}]Rb^{6}$$

correspondent à l'anhydride complet $[Mo^{12}O^{39}]H^{6}$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide isatine 5-sulfonique.* Note de MM. **J. Martinet** et **O. Dornier**, présentée par M. A. Haller.

Jusqu'ici, l'isatine n'avait pas été sulfonée; on avait seulement signalé sa dissolution en jaune brun dans l'acide sulfurique fumant, à chaud, avec une vive effervescence.

Pourtant nous sommes arrivés facilement à introduire un groupe sulfoné dans l'isatine.

La règle d'Hollemann relative à l'orientation des substitutions dans un noyau benzénique nous permet de prévoir l'introduction du groupe $SO^{3}H$ en position 5; mais les migrations de ce groupe sont fréquentes dans l'acte de la sulfonation. Il importe donc de vérifier cette prévision.

Vorlaender et Schubart (1) ont démontré par synthèse que le carmin d'indigo était le sel de sodium de l'acide 5-5'-disulfonique, et Schlieper (2), par oxydation de ce produit, est arrivé à une isatine identique à celle que nous obtenons par sulfonation directe : ce qui fixe bien la place de la substitution.

Nous avons opéré de la manière suivante :

16g d'isatine sont dissous dans 48g d'acide sulfurique fumant à 20 pour 100 d'anhydride. La masse est chauffée au bain-marie pendant 30 minutes, puis versée sur de la glace pilée. On évapore la solution jusqu'à consistance sirupeuse; par refroidissement, il se forme une bouillie cristalline de l'acide sulfonique cherché. Cristallisé de l'éther

(1) D. Vorlaender et Ph. Schubart, *Deutsche chem. Ges.*, t. 34, p. 1860.

(2) A. et G. Schlieper, *Liebigs Annalen*, t. 120, p. 6.

acétique bouillant, il forme une poudre cristalline jaune orangé, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Projeté sur le bloc Maquenne, il fond vers 143° en un liquide rougeâtre. La solution jaune orangé, d'acide isatine-sulfonique traitée par les alcalis, se colore en violet foncé, puis peu à peu vire au jaune comme il était à prévoir. Elle contient le sel neutre de l'acide 5-sulfoisatique.

Nous avons préparé une série de ces sels et les avons identifiés avec ceux de Schlieper (*loc. cit.*).

Ces sels dibasiques traités par l'acide chlorhydrique en excès se lactamisent rapidement à l'ébullition, assez lentement à froid en donnant les sels monobasiques. Ceux d'entre eux dont le sulfate est soluble se préparent plus facilement en versant le produit de sulfonation de l'isatine dans une solution concentrée et refroidie du chlorure métallique.

Le sel de potassium, cristallisé avec une molécule d'eau, forme de longues aiguilles jaune d'or, groupées en rosettes.

Le sel de baryum cristallise de sa solution aqueuse en petites aiguilles rouge-bichromate. On l'obtient moins hydraté en cristaux jaune paille par cristallisation dans l'acide chlorhydrique concentré.

Nous avons caractérisé l'acide isatine 5-sulfonique par sa phénylhydrazone qui forme de petites aiguilles jaunes (F. vers 270° avec décomp.). Elle donne un sel de baryum jaune et un sel de potassium en aiguilles jaune citron très soluble dans l'eau et dont la solution a beaucoup d'affinité pour la laine et la soie qu'elle teint en une belle nuance jaune vert, rappelant celle obtenue avec le jaune de quinoléine; cette phénylhydrazone est un isomère du jaune d'isatine.

Par action de l'hydroxylamine sur l'isatine sulfonate de potassium, nous avons préparé l'oxime correspondante : longues aiguilles jaunes qui s'effleurissent dans le vide et sont solubles dans l'eau.

Son sel d'argent, en paillettes jaune pâle est peu soluble dans l'eau froide.

L'isatine sulfonate de potassium condensé en milieu acétique avec l'indoxyle donne facilement l'indirubine. Elle forme un feutrage d'aiguilles violettes. En solution aqueuse, elle teint en bain acide, la laine et la soie, en nuance violette. Sous l'action réductrice de l'hydrosulfite de soude elle donne une cuve jaune qui a peu d'affinité pour les fibres.

BOTANIQUE. — *Considérations sur l'endoderme.* Note de M. H. **Bouygues**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Dans ma dernière Note [1] j'ai désigné sous le nom d'écorce l'ensemble des tissus parenchymateux situés à la périphérie du système libéro-ligneux et limités à l'extérieur par l'épiderme.

En définissant ainsi cette région, j'ai eu surtout pour but de montrer que, contrairement à ce qui est admis actuellement, celle-ci n'est différenciée dans la tige qu'à partir du moment où la première ébauche du système libéro-ligneux apparaît au sein du méristème général.

Or cette notion d'écorce, sans limite vers l'intérieur, enlève complètement à l'endoderme son rôle délimitatif, lequel est de séparer l'écorce du cylindre central.

Cette modification, ainsi introduite dans le schéma classique, est importante et présente des avantages appréciables, comme on peut en juger par ce qui suit.

On sait en effet que bon nombre de pétioles par exemple [2] possèdent des faisceaux libéro-ligneux concentriques individuellement entourés d'une assise de cellules en tous points identique à l'endoderme qui entoure, dans les rhizomes ou les tiges aériennes des mêmes plantes, le système libéro-ligneux.

Or, malgré l'analogie profonde de ces assises entre elles, il est impossible, à cause de la définition actuelle de l'endoderme [3], de les désigner sous ce dernier nom. Si partant, en effet, des idées classiques, on effectue des recherches d'origine et de développement, on est amené à reconnaître que les gaines des faisceaux concentriques sont des dépendances du méristème vasculaire [4], tandis que l'endoderme est considéré comme dépendance du méristème cortical. Il n'est donc pas possible de rendre identique des assises d'une origine aussi différente. Du reste, M. Gaston Bonnier

(1) H. Bouygues, *Le méristème vasculaire de la tige et sa division en régions* (*Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 926).

(2) H. Bouygues, *Structure, origine et développement de certaines formes anormales du pétiole des Dicotylédones* (*Th. Doct. Sci.*, Paris, 27 juin 1902).

(3) Van Tieghem, *Les canaux sécréteurs des plantes* (*Ann. Sci. Nat. Bot.*, 5e série, t. 16, 1872, p. 96.

(4) H. Bouygues, *Sur l'interprétation anatomique, etc.* (*Soc. linéenne de Bordeaux,* 1902, p. 85).

avait déjà senti lui-même cette impossibilité, car dès 1900 [1], dans l'exposé qu'il fit de ses savantes recherches sur les méristèmes foliaires, il fut amené à employer les expressions d'endoderme général et d'endoderme spécial, pour désigner, par la première, la dernière assise du méristème cortical, et par la deuxième, l'assise entourant chaque faisceau.

On sait encore que, dans la tige d'*Equisetum limosum*, chaque faisceau est entouré d'une assise d'éléments plissés exactement semblables à ceux d'un endoderme [2]. On sait aussi que celui-ci manque tout autour de l'ensemble des faisceaux de la tige.

Or, malgré la ressemblance complète des éléments de ces gaines fasciculaires avec ceux d'un endoderme, il n'est pas possible d'établir une analogie quelconque entre ces diverses assises puisque les gaines fasciculaires n'ont rien de cortical [3]. En outre, du fait qu'un endoderme ne délimite pas ici l'écorce du cylindre central, il est classique de dire que celui-ci n'existe pas et que l'organe considéré est astélique.

Donc, pas d'endoderme autour de l'ensemble des faisceaux, pas de cylindre central. Mais alors remarquons en passant combien sont nombreuses les tiges où il n'existe pas d'endoderme autour de la région vasculaire; combien sont nombreux, par conséquent, les cas d'astélie et, par suite, combien la notion du cylindre central perd de sa valeur au point de vue général.

On sait enfin que dans le rhizome de *Pteris aquilina* il existe des formations libéro-ligneuses spéciales individuellement entourées d'une assise d'éléments identiques à ceux d'un endoderme. On sait aussi qu'il est classique de voir, dans chacune de ces formations, un cylindre central et de désigner, sous le nom *d'écorce*, le parenchyme général au sein duquel ces formations sont plongées [4]. Il en résulte que chaque gaine plissée reçoit, de ce fait, le nom d'*endoderme*. Or ces gaines sont en tous points semblables aux gaines que nous avons déjà rencontrées dans les exemples précédents. Mais, encore ici, ne faut-il point songer à établir entre elles la moindre analogie, puisque les gaines du rhizome sont considérées comme dépendance d'une région qu'on appelle *écorce*.

---

(1) G. Bonnier, *Sur la différenciation des tissus vasculaires de la feuille et de la tige* (*Comptes rendus*, t. 131, 1900, p. 1276).

(2) Van Tieghem, *Traité de Botanique*, 1891, p. 765.

(3) H. Bouygues, *Contribution à l'étude du système libéro-ligneux des Cryptogames vasculaires* (*Soc. linn. de Bordeaux*, t. 59, 1906, p. 125).

(4) Van Tieghem, *loc. cit.*, p. 765.

Ces exemples, comme on le voit, suffisent à nous montrer les inconséquences anatomiques qui résultent des idées admises de nos jours sur la division de la tige en régions, dès le point végétatif même, et sur le rôle qu'on fait jouer à l'endoderme dans cette division.

Or, en considérant l'écorce comme un reste du méristème général, dépossédée de toute limite du côté interne, toutes les impossibilités précédentes disparaissent. L'endoderme redevient en effet, dans ce cas, la simple assise de cellules telle que Caspary l'avait définie, c'est-à-dire l'assise qui entoure toujours, lorsqu'elle existe, une formation ou un ensemble de formations libéro-ligneuses.

En somme, avec la notion d'écorce sans limite interne, l'endoderme n'est plus une constante anatomique de la tige; il en devient une particularité.

Si nous avions avant tout le souci de l'intérêt historique, nous devrions d'abord délaisser l'expression d'endoderme, reprendre, quoique inexacte, celle de membrane protectrice créée par Caspary, et appliquer exclusivement celle-ci aux assises ponctuées sur leurs parois latérales et entourant une formation vasculaire.

Mais on sait que la présence des ponctuations ne constitue pas, pour la gaine protectrice, un caractère spécifique d'une fixité absolue. On sait aussi que souvent les formations libéro-ligneuses sont entourées d'une assise de cellules se distinguant très nettement des cellules voisines grâce à des caractères aussi spéciaux que variés. Une telle assise semble isoler, pour ainsi dire, du reste des tissus voisins les formations vasculaires qu'elle entoure. Aussi nous semble-t-il rationnel de l'assimiler à la gaine protectrice de Caspary, même lorsqu'elle est dépourvue de ponctuations sur les parois latérales de ces éléments.

En résumé, il y aurait lieu, à notre avis :

1° De ne plus faire de l'endoderme la limite entre l'écorce et le cylindre central de la tige;

2° De voir en lui une particularité et non une constante anatomique : particularité qui, du reste, peut être retrouvée soit dans le pétiole, soit dans le limbe autour de ses nervures ;

3° D'étendre enfin les noms d'endoderme ou de gaine protectrice à toute assise se distinguant, d'une façon quelconque, des tissus voisins, et entourant directement une formation libéro-ligneuse isolée ou un groupe de ces formations.

BIOLOGIE. — *De la non-toxicité du cuivre pour le mildiou.* Note de M. et Mme G. **Villedieu**, présentée par M. P. Viala.

L'emploi des sels de cuivre dans les bouillies anticryptogamiques a toujours été considéré comme indispensable depuis la publication des travaux de Millardet [1], travaux concernant la toxicité des solutions de sulfate de cuivre d'un ordre voisin de celui du millionième, pour les zoospores du mildiou. De ce fait Millardet avait déduit une série d'hypothèses pour expliquer l'action des bouillies bordelaises neutres ou légèrement alcalines sur le mildiou. Il admettait :

1° Que dans les bouillies ci-dessus il se formait de l'oxyde de cuivre devenant à l'air de l'hydrocarbonate;

2° Que cet hydrocarbonate ou l'oxyde étaient dissous par les eaux de pluie ou de rosée contenant de l'acide carbonique et de l'ammoniaque (ou du carbonate d'ammoniaque);

3° Que, dans cette eau cuivrée, les conidies libérant leurs zoospores, celles-ci, grâce aux traces infinitésimales de cuivre qu'elles y trouvaient, étaient condamnées à une destruction certaine.

Dans des Notes antérieures [2], nous avons en partie infirmé ces hypothèses en démontrant :

1° Que par l'action de la chaux sur des solutions de sulfate de cuivre les produits obtenus, en réalité, sont constitués par des sulfates basiques de cuivre;

2° Que le sulfate basique et l'hydrocarbonate de cuivre ne peuvent donner que des solutions bien inférieures à l'ordre du millionième avec les eaux de pluie;

3° Pour la troisième hypothèse, il nous avait été possible de faire vivre du mildiou de la pomme de terre sur des solutions de sels de cuivre à acides convenablement choisis, mais nous avons préféré montrer directement que les conidies de mildiou pouvaient germer, libérer leurs zoospores et que ces zoospores pouvaient évoluer et germer à leur tour dans une solution contenant de l'hydrocarbonate de cuivre, dissous dans le carbonate d'ammoniaque.

Nous avons eu recours pour cette expérience au *Phytophthora infestans* (mildiou de la pomme de terre) cultivé sur des tranches de pomme de terre non stérilisées; nous avons employé une solution d'hydrocarbonate de

---

(1) Millardet, *Traitement du mildiou et du rot*, 1886.

(2) *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 360 et 737.

cuivre dissous à saturation dans des solutions de carbonate d'ammoniaque au $\frac{1}{10000}$ ou au $\frac{1}{8000}$, limite qu'on ne peut dépasser, car le carbonate d'ammoniaque agit alors lui-même et sans le secours du cuivre pour entraver le développement des zoospores.

Une telle solution contient d'ailleurs 80 à 100 fois plus de carbonate d'ammoniaque que les eaux de pluie ou de rosée; elle réalise la solution idéale la plus favorable à la dissolution de l'hydrocarbonate de cuivre, car en général les dépôts de bouillies étant acides ou alcalins, seul un des éléments du carbonate d'ammoniaque peut agir, circonstance moins heureuse pour la solution.

Ces solutions ont été préparées de la manière suivante : dans la solution au $\frac{1}{8000}$ ou $\frac{1}{10000}$ de carbonate d'ammoniaque on a ajouté, pour 100^{cm^3} de solution, $0^g,50$ ou 1^g (constituant un grand excès) d'hydrocarbonate de cuivre pur, sec et bien exempt d'alcali; on agite vivement pendant 15 minutes et l'on filtre sur un filtre serré.

Dans une partie de la liqueur, on recherche la présence du cuivre par le ferrocyanure de potassium en liqueur acétique (pour 100^{cm^3} de solution on ajoute 2 gouttes de ferrocyanure au $\frac{1}{100}$ et 4 gouttes d'acide acétique). Cette solution, au colorimètre, correspond, pour sa teneur en cuivre, à une solution de $\frac{1}{100000}$ ou $\frac{1}{80000}$ de sulfate de cuivre cristallisé.

Dans des chambres humides (méthode de la goutte suspendue), on place quelques gouttes de ces solutions où l'on ajoute, à l'aide d'un fil de platine, des conidies de mildiou prélevées sur cultures obtenues sur tranches de pommes de terre. Les chambres humides sont mises à l'étuve à $+15°$ ou $+16°$; au bout de 40 minutes environ, les conidies germent et l'on peut suivre au microscope l'évolution des zoospores issues de ces conidies; leurs mouvements se continuent pendant au moins une demi-heure à la température du laboratoire (13°) sans se ralentir, puis elles se fixent et elles germent comme dans l'eau ordinaire.

Cette expérience achève de détruire l'hypothèse émise par Millardet qui, dans ses expériences, n'employait que le sulfate de cuivre, sulfate de cuivre dont l'entité disparaît complètement dans les bouillies neutres ou alcalines.

Elle démontre d'une façon indiscutable que ce n'est pas au cuivre qu'est due l'action des bouillies anticryptogamiques et qu'il n'intervient pas, ainsi qu'on l'avait admis jusqu'à ce jour, comme toxique, à doses infinitésimales, des zoospores du mildiou.

On peut donc désormais envisager sûrement la possibilité de la suppression du cuivre dans les bouillies anticryptogamiques.

Nous nous proposons de continuer cette étude.

PHYSIOLOGIE. — *Le rôle de la tension superficielle dans les phénomènes du choc.* Note (¹) de M. W. Kopaczewski, présentée par M. d'Arsonval.

Dans deux Notes toutes récentes, MM. A. Lumière et Chevrotier (²), tout en se déclarant partisans de notre théorie de floculation micellaire de l'anaphylaxie et des chocs par contact, ont en même temps formulé des réserves quant au rôle éventuel de la tension superficielle dans ces phénomènes. Partant d'un fait connu de la floculation de deux sérums hétérogènes, les auteurs ont recherché systématiquement les substances capables de disperser le floculé formé (³). L'hyposulfite de soude à 5 pour 100 s'est montré, *in vitro*, doué de cette propriété et l'injection déchaînante du sérum, dilué de son volume de cette substance, a été inoffensive. Dans ces conditions d'expérimentation, il est possible de conclure, non à la dispersion d'un floculé formé, mais uniquement à l'empêchement de cette floculation.

Nous étions curieux de savoir si la tension superficielle ne joue vraiment aucun rôle dans ce processus antifloculant, et voici nos mesures.

Nos.	Substances.	Densité à 15° C.	Tension superficielle en dynes par centimètre.	Viscosité.
1.	L'eau distillée	0,9991	73,00	1,0000
2.	Solution physiologique à 8 pour 100	1,0045	73,21	1,0019
3.	Hyposulfite de soude à 5 pour 100	1,0240	69,62	1,3260
4.	Sérum humain normal	1,0285	66,35	1,8860
5.	» dilué à moitié avec H^2O	1,0150	69,15	1,3263
6.	» dilué à moitié avec la solution physiologique	1,0165	67,84	1,3261
7.	» dilué à moitié avec hyposulfite de soude à 5 pour 100	1,0275	65,63	1,3273
8.	Sérum du cobaye normal	1,0228	68,27	1,3869
9.	» dilué à moitié avec H^2O	1,0124	73,42	1,1242
10.	» dilué à moitié avec la solution physiologique	1,0130	71,28	1,1251
11.	» dilué à moitié avec hyposulfite à 5 pour 100	1,0215	65,93	1,1258

Il apparaît nettement que la tension superficielle du sérum est diminuée par l'hyposulfite de soude, et ceci non seulement par rapport au sérum dilué dans l'eau distillée ou dans la solution physiologique, mais aussi par rapport au sérum normal, tel qu'on l'injecte pour déterminer le choc. Une fois de plus le rôle de la tension superficielle est sûrement établi. La

(¹) Séance du 31 janvier 1921.

(²) A. Lumière et H. Chevrotier, *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 741 et 1172.

(³) Nous employons ce terme au lieu de *précipitation* puisqu'il s'agit d'un phénomène colloïdal et non de chimie pure, régi par des lois différentes.

suppression du choc anaphylactique par l'hyposulfite constitue donc un fait de plus à l'appui de notre théorie, un fait d'autant plus intéressant qu'issu d'une orientation différente. Et il ne peut pas en être autrement : la floculation (phénomène traduisant la labilisation, le bouleversement de l'équilibre colloïdal) dépend de l'augmentation de la tension superficielle, de la diminution de la viscosité, de l'introduction d'une charge électrique nouvelle. Il est possible que d'autres facteurs y interviennent (facteurs encore inconnus aujourd'hui); il est probable aussi qu'aucun des facteurs connus n'agit pas seul mais associé aux autres ; il est évident, enfin, que la floculation du sérum ne nécessite pas des perturbations énormes, le complexe colloïdal sanguin étant excessivement labile, comme le prouve suffisamment l'extrême facilité de provoquer les différents états de chocs par contact par l'introduction d'une substance physiquement étrangère à ce milieu.

Si donc on admet notre théorie de floculation, on ne peut pas formuler des réserves quant au rôle éventuel de la tension superficielle dans la suppression des phénomènes du choc. Et d'autre part MM. Lumière et Chevrotier ont apporté en faveur de cette théorie une autre preuve : des expériences sur la production du choc par des injections directes dans le système circulatoire des suspensions fines de sulfate de baryum.

Remarquons en passant, que Foa et Aggazzotti, Wassermann et surtout Thiele et Embleton en 1913 ont bien décrit les phénomènes du choc, observés à la suite d'injections intraveineuses de substances colloïdales, ainsi que de suspensions fines de sulfate de baryum, de carmin, de kaolin, etc., et les ont assimilés aux phénomènes d'anaphylaxie. Toutefois, les lésions à l'autopsie et les symptômes cliniques, d'après leurs observations, ainsi que d'après nos propres expériences, ne sont pas tout à fait identiques à celles du choc anaphylactique. Soulignons un seul point observé : la coagulation intravasculaire du sang et la formation des caillots sont très rapides, tandis que dans le choc anaphylactique on observe régulièrement un retard de la coagulation sanguine. Il est peut-être prudent de ne pas généraliser et d'apporter plus de finesse dans l'observation de ces phénomènes.

Mais au point de vue qui nous intéresse, MM. Lumière et Chevrotier ont eu soin d'incorporer leur suspension dans un liquide « isotonique et isovisqueux » pour « faire la part dans ces troubles anaphylactoïdes des effets dus aux modifications de la tonicité et de la tension superficielle du sang et de ceux qui peuvent résulter de la seule présence dans le torrent circulatoire des particules insolubles ».

Tout d'abord soulignons que, dans le travail des auteurs, il n'y a pas de données sur l'isotonicité du liquide injecté au point de vue de la tension

superficielle. Mais cela n'a aucune importance pour démontrer que dans les conditions des expériences des auteurs la viscosité, la tension superficielle, l'isotonicité n'ont aucun rôle à jouer, puisque les « particules insolubles » au lieu de se former *in situ*, grâce à l'intervention justement de ces forces et au profit des micelles colloïdales du sang, sont introduites directement et toutes faites. Dans ces conditions, seule une bougie Chamberland ou un ultra-filtre, installé à l'entrée des petits vaisseaux, peut préserver l'animal du choc, les « particules insolubles », charriées par le torrent sanguin arrivant automatiquement dans les capillaires, provoquent la coagulation et les obstruent. La différence est capitale. Il est donc aisé de comprendre les nuances observées dans les chocs par injection des suspensions, aussi bien dans leur symptomatologie que dans les lésions anatomo-pathologiques et dans la modalité de leur suppression (1).

En résumé, les expériences de MM. Lumière et Chevrotier apportent seulement un fait nouveau : la suppression du choc anaphylactique par la dilution du sérum lors de l'injection déchaînante par son volume d'hyposulfite de soude. Le mécanisme de cette suppression s'explique par la diminution de la tension superficielle du sérum, produite par cette substance, et constitue un argument de plus à l'appui de notre théorie du choc. D'autre part, on vient de signaler en faveur de cette orientation physique : la suppression du choc par les arséno-benzènes, constatée par M. Sicard, avec le carbonate de soude ou de la dyspnée toxique *sine materia* signalée par M. Lhermitte avec le sérum glycosé.

Toutes ces modalités de la suppression des chocs par contact sont la conclusion logique de la théorie de floculation micellaire la base des chocs humoraux et cellulaires.

HYGIÈNE. — *Influence de l'état de division des gouttelettes microbiennes sur l'ensemencement des terrains de culture.* Note de M. **A. Trillat**, présentée par M. Roux.

J'ai montré dans de précédents travaux (2) relatifs au transport aérien des germes et à leur localisation par le froid (3) que l'ensemencement de

(1) Le fait que l'injection intracardiaque ne produit pas de ce choc, parle encore en faveur de cette différence.

(2) *Comptes rendus,* t. 157, 1913, p. 1547.

(3) *Comptes rendus,* t. 158, 1914, p. 518.

terrains de culture solides ou liquides dont la surface était exposée à des nuages microbiens se faisait très facilement. Ce mode d'ensemencement est en réalité l'image de ce qui se passe dans la vie courante lorsqu'une surface comme celle d'un objet, d'un vêtement, d'une muqueuse ou de toute autre substance pouvant servir de terrain de culture est exposée à l'air qui renferme souvent de nombreuses poussières microbiennes en suspension. J'ai cherché à me rendre compte de la différence que ce mode d'ensemencement pouvait présenter au point de vue de la marche du développement microbien avec l'ensemencement pratiqué directement en mélangeant la semence microbienne avec le milieu de culture. Les observations que j'ai recueillies m'ont paru assez intéressantes pour justifier leur publication dans cette Note.

Un essai comparatif sur gélose avec le *B. prodigiosus* m'avait déjà montré par la numération des colonies que, pour les mêmes doses de microbes, le développement de la culture par ensemencement superficiel au moyen d'un nuage microbien présentait une avance notable sur l'ensemencement par la dilution des microbes dans le terrain de culture.

Pour mieux étudier le phénomène, j'ai cherché un germe dont on pût suivre facilement le développement dans un terrain de culture approprié et, dans ce but, je me suis adressé au ferment lactique dont l'activité peut être facilement mesurée en dressant une courbe d'acidification.

Sous deux récipients cylindriques de 40^l, on dispose des cristallisoirs plats de même diamètre renfermant la même quantité de lait écrémé décaséinifié et étendu de son volume d'eau. Les liquides de culture du premier récipient sont ensemencés suivant la technique ordinaire par une quantité connue d'une émulsion aqueuse de ferments lactiques extrêmement étendue et dont la dilution variait de $\frac{1}{1000}$ au $\frac{1}{100000}$. Dans le deuxième récipient, on pulvérise le même poids d'émulsion et l'on découvre les cristallisoirs en suivant le procédé déjà indiqué ailleurs. Après une durée d'exposition variable, les liquides ensemencés par les deux procédés sont portés à l'étuve et l'on dose leur acidité après un temps déterminé. Il y a lieu d'observer que, par suite de diverses circonstances, les surfaces des cultures découvertes ne reçoivent en réalité qu'une très faible fraction (environ $\frac{1}{1000}$ d'après mon évaluation) de l'émulsion utilisée. Je rappellerai aussi que la vitesse de chute des gouttelettes sur le terrain de culture est inversement proportionnelle à son volume : d'après mes essais, elle est d'environ 1^{cm} en 10 minutes pour des gouttelettes dont le diamètre est d'environ 1^{μ}, ce qui est d'ailleurs conforme à la loi de Stock.

Le Tableau suivant donne les résultats comparatifs obtenus au cours de quelques essais pris comme exemples.

Les chiffres représentent en milligrammes la quantité de Na OH nécessaire pour saturer l'acidité de 100^{cm^3} de liquide de culture (Acidité initiale en acide lactique : 50^{mg} par litre. Durée d'incubation : 18 heures).

Nos des essais.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Ensemencement direct.....	180	170	130	170	280	120	50	100	250
Ensemencement par surface.	290	280	290	210	320	290	130	190	310

A la longue, les acidités se rapprochent. Dans certains essais, l'ensemencement direct reste infructueux. Les résultats montrent donc que pour des doses extraordinairement faibles, l'ensemencement superficiel s'est traduit au début dans mes conditions d'expérience par une plus grande activité microbienne.

On peut expliquer ainsi le mécanisme de ce phénomène qui doit évidemment s'appliquer d'une façon générale aux germes aérobies.

1. La pulvérisation d'une émulsion microbienne donne lieu à une libération considérable de germes par suite de la fragmentation des gouttelettes et de l'ensemencement des gouttelettes d'eau naturellement en suspension dans l'atmosphère qui en résulte (¹).

2. Les germes aérobies, aérés par la pulvérisation et déposés sur une surface exposée à l'air, sont dans des conditions de vitalité plus favorables que lorsqu'ils sont répartis dans la masse du terrain de culture.

3. La surface couverte par la chute des gouttelettes microbiennes est considérable, malgré le poids infime de l'émulsion microbienne mise en jeu. La somme des surfaces des sphérules tend en effet vers l'infini à mesure que leurs surfaces diminuent et que leur nombre augmente (²).

La division d'un agglomérat microbien, circonstance qui se produit sous l'effet d'une action mécanique dans une foule de cas journaliers, notamment dans l'acte de parler et de tousser, augmente en quelque sorte à l'infini la puissance d'ensemencement des projections microbiennes en multipliant les contacts. On peut dès lors entrevoir le rôle important joué par cette multiplication microbienne dans la propagation de la contagion : on comprendra mieux comment les surfaces offertes par les voies respiratoires, les vêtements, et dans un autre ordre d'idées par les aliments comme le lait, peuvent être très largement ensemencés par un poids infinitésimal de germes quand ceux-ci se trouvent, par suite des circonstances, sous la forme spéciale que je viens d'étudier.

(¹) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 1291.

(²) Un simple calcul montre qu'un agglomérat de quelques millimètres cubes formé de microbes d'une dimension de $\frac{1}{100}$ de μ ne pourrait fournir un nombre de sphérules microbiennes capables de couvrir plusieurs mètres carrés.

HYGIÈNE. — *Sur l'emploi des polysulfures alcalins pour neutraliser certains gaz toxiques.* Note [1] de MM. **Desgrez**, **Guillemard** et **Labat**, présentée par M. J.-L. Breton.

Nous avons donné [2] les formules de quelques solutions qui permettent, employées en pulvérisations, d'assainir l'atmosphère contaminée par certaines vapeurs toxiques. En terminant, nous appelions l'attention sur ce fait curieux que le polysulfure de sodium, que nous avons appliqué à la neutralisation de la chloropicrine, convient également pour d'autres gaz suffocants. Comme il s'agit de faits qui intéressent l'hygiène industrielle, nous avons cru devoir effectuer les déterminations nécessaires pour fixer les rapports à observer entre les proportions de produits toxiques et la quantité de solution à pulvériser. Si l'on adopte, pour cette solution neutralisante, la formule suivante : foie de soufre sodique, 240^{g}; lessive des savonniers, 140^{cm^3}; eau, quantité suffisante pour 1^{l}, solution mère que l'on dilue en l'additionnant de 10^{l} d'eau au moment de l'emploi, les expériences conduisent à des résultats qui ont été condensés dans le Tableau suivant :

	Quantité de produit toxique dans la pièce de 20^{m^3}.	Volume de solution étendue à pulvériser.
Chloropicrine	5^{g}	15^{l}
Chloramine (20^{l} de chlore saturés d'ammoniaque).		12
Chlore	20^{l}	12
Oxychlorure de carbone	2^{l}	18
Acroléine	3^{cm^3}	12
Bromacétone	3^{cm^3}	12
Chloroformiate de méthyle chloré	3^{cm^3}	12
Chloroformiate de méthyle surchloré	3^{cm^3}	24
Bromure de benzyle	$1^{cm^3},5$	24
Iodure de benzyle	$1^{cm^3},5$	24
Mélanges :		
{ Bromure de benzyle	$0^{cm^3},75$	24
{ Bromacétone	$1^{cm^3},5$	
{ Chlore	20^{l}	36
{ Oxychlorure de carbone	19^{g}	
{ Chlore	20^{l}	24
{ Chloropicrine	$1^{cm^3},5$	

(1) Séance du 31 janvier 1921.

(2) *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 1177.

Comme on le voit, ces résultats établissent, pour notre solution, une polyvalence très étendue. Il faut mentionner que des essais comparatifs, effectués avec des solutions de monosulfure de sodium, de richesse en soufre égale à celle de la solution précédente, ont montré que ce sel doit être employé en quantité un peu supérieure, pour neutraliser une même dose de chloropicrine.

La solution mère se prépare facilement, à chaud, en 15 minutes, le soufre libre que contiennent tous les polysulfures entrant en combinaison avec la soude. Si l'on opère à froid et en agitant, la solution du sulfure n'est complète qu'en 45 minutes; de plus, le soufre libre ne disparaît qu'à la longue.

La composition des solutions varie avec la qualité du produit employé. Les foies de soufre du commerce peuvent être, en effet, rapportés à deux types distincts :

1° *Le foie de soufre* H; plaques gris blanchâtre à l'extérieur, présentant une zone brune au centre de la tranche. L'analyse donne pour 100 parties : soufre actif (à l'état de polysulfure), 15,50; hyposulfite anhydre, 35,55; une très faible quantité de sulfate anhydre (moins de 1,00). Il faut ajouter une notable proportion de soufre libre.

2° *Le foie de soufre* S; plaques gris blanchâtre à l'extérieur, présentant à l'intérieur une zone brun rougeâtre qui occupe presque toute la hauteur de la tranche. Pour 100 parties, l'analyse donne : soufre actif, 18,24; hyposulfite anhydre, 4,74; sulfate anhydre 17,13. La proportion de soufre libre est très faible.

Il faut attribuer ces différences de composition non seulement à la nature des matières, mais encore à la température à laquelle a été porté le mélange de soufre et de carbonate, dans la préparation. Les recherches de Vauquelin, de Gay-Lussac, de Berzélius, de Fordos et Gélis établissent en effet qu'entre 250° et 300°, on observe surtout la formation d'hyposulfite, comme produit accessoire, alors qu'au-dessus de 300° ce sel se transforme en sulfure et sulfate. Comme, d'autre part, la réaction du soufre sur le carbonate de sodium s'opère à température plus élevée qu'avec le sel de potassium, on s'explique la richesse fréquente, en sulfate, du foie de soufre sodique. Ces faits s'accordent également avec notre observation, à savoir qu'un foie de soufre sulfaté fournit des solutions plus riches en sulfure qu'un foie riche en hyposulfite. Pour ces raisons, la richesse en soufre actif des solutions mères expérimentées par nous a varié, pour le foie H, de 35 à 40 pour 100, et, de 40 à 45 pour 100, pour le foie S. Bien que l'ex-

périence nous ait montré que ces deux composés ont sensiblement la même activité vis-à-vis des gaz toxiques, la solution de foie riche en hyposulfite présente cependant l'inconvénient, après la neutralisation de fortes quantités de chlore, de donner naissance à de l'acide chlorhydrique d'odeur piquante, inconvénient qui ne se produit pas avec la solution de foie riche en sulfate. Pour cette raison, c'est à notre second type de foie de soufre que vont nos préférences. Ses solutions laissent déposer, à basse température, des cristaux de sulfate de soude. Il n'y a pas à craindre que ces cristaux obturent l'embout pulvérisateur, si on laisse refroidir la solution avant de l'introduire dans les flacons et si on ne la verse, dans les appareils Vermorel, qu'à travers les filtres dont ils sont munis.

A 16 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section d'Anatomie et Zoologie, par l'organe de M. *Edmond Perrier* remplaçant le doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Yves Delage :*

En première ligne, ex æquo par ordre alphabétique	MM. CHARLES GRAVIER LOUIS JOUBIN
En seconde ligne, ex æquo par ordre alphabétique	MM. RAOUL ANTHONY MAURICE CAULLERY FÉLIX MESNIL LOUIS ROULE

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 18 heures trois quarts.

É. P.